

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-152222

(43)Date of publication of application : 08.06.1999

(51)Int.Cl.

A61K 9/70

A61K 9/70

(21)Application number : 09-318260

(71)Applicant : NICHIBAN CO LTD

(22)Date of filing : 19.11.1997

(72)Inventor : KOKUBO TAKEMASA
KOBAYASHI YUKO

(54) TACKY AGENT COMPOSITION FOR APPLICATION TO SKIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a tacky agent composition having good adhesion to an adherend always performing expanding and contracting motions such as skin for a long period without formulating an oily ingredient.

SOLUTION: This composition contains a styrene-conjugated diene-styrene block copolymer and a polyisoprene having 100,000-1,000,000 average molecular weight in a ratio of (55:45) to (35:65) expressed in terms of weight ratio in an elastomer. In this case, a tackifier is contained in an amount of 120-200 pts.wt. based on 100 pts.wt. elastomer. A plasticiser is contained in an amount of ≤ 50 pts.wt. based on 100 pts. wt. elastomer. The composition has 1.0×10^6 to 1.0×10^7 Pa.S apparent viscosity at 23° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-152222

(43) 公開日 平成11年(1999) 6 月 8 日

(51) Int.Cl.⁶

A 6 1 K 9/70

識別記号

3 0 3

3 3 3

F I

A 6 1 K 9/70

3 0 3

3 3 3

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-318260

(22) 出願日 平成9年(1997)11月19日

(71) 出願人 000004020

ニチバン株式会社

東京都文京区関口二丁目3番3号

(72) 発明者 小久保 武政

東京都文京区関口二丁目3番3号 ニチバ
ン株式会社内

(72) 発明者 小林 祐子

東京都文京区関口二丁目3番3号 ニチバ
ン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 津国 肇 (外4名)

(54) 【発明の名称】 皮膚貼付用粘着剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 オイル状成分を含まない皮膚貼付用粘着剤組成物の提供。

【解決手段】 スチレン-共役ジエンスチレンブロック共重合体と所定範囲の分子量を有するポリイソプレンとを、55:45~35:65の重量比でエラストマー中に含む皮膚貼付用粘着剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体と、平均分子量が 100,000～1,000,000 であるポリイソブレンとを、重量比で 55:45～35:65 の割合でエラストマー中に含むことを特徴とする皮膚貼付用粘着剤組成物。

【請求項 2】 エラストマー 100 重量部に対し、粘着付与剤を 120～200 重量部含む、請求項 1 記載の粘着剤組成物。

【請求項 3】 エラストマー 100 重量部に対し、可塑剤を 50 重量部以下含む、請求項 1 または 2 記載の粘着剤組成物。

【請求項 4】 23℃における見かけ粘度が $1.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^7 \text{Pa} \cdot \text{S}$ である、請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の粘着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、主に皮膚に貼付する感圧接着剤に適した粘着剤組成物に関し、さらに詳細には、スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体とポリイソブレンを基剤とする粘着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 スチレンやイソブレンあるいはブタジエンを主成分とするブロック共重合体を基剤として用いた感圧接着剤はよく知られており、梱包用粘着テープを中心に多くの粘着テープに対して用いられている。また、近年、新しい投与経路として重要な役割を果たすに至った経皮吸収型の製剤の基剤としても多く用いられている。

【0003】 このような共重合体は、スチレン同士がドメインを作り、感圧接着剤としてはどうしてもやや硬めの組成となってしまう。これを解決するために可塑剤を添加するなどして粘度を下げているが、同時に接着力が低下してしまう場合が多く、皮膚のような常に伸縮運動をしているような被着体に対しては良好な貼付状態の持続が難しい。これとは別に、粘着剤成分のひとつとして鉱物油や植物油などのオイルを添加する方法が一般的に用いられている。しかし、このオイルの配合は粘着剤中に含まれる粘着付与剤や可塑剤量とのバランスにより、粘着剤の特性を大きく崩す要因となり、粘着剤の相分離や凝集力の著しい低下などを招くため、被着体からの剥離時に被着体表面へ粘着剤が残留するなどの好ましくない結果を招きやすい。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、オイル状の成分を配合することなく、皮膚のような常に伸縮運動をしているような被着体に対して長時間にわたり良好な接着性を有する粘着剤組成物を得ることにある。具体的には、接着性と軟らかさの両方の特性を維持させる

粘着剤組成物を得ることにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体と、平均分子量が 100,000～1,000,000 であるポリイソブレンとを、重量比で 55:45～35:65 の割合でエラストマー中に含むことを特徴とする皮膚貼付用粘着剤組成物に関する。さらに本発明は、エラストマー 100 重量部に対し、粘着付与剤を 120～200 重量部含む、前記粘着剤組成物に関する。また本発明は、エラストマー 100 重量部に対し、可塑剤を 50 重量部以下含む、前記粘着剤組成物に関する。さらに本発明は、23℃における見かけ粘度が $1.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^7 \text{Pa} \cdot \text{S}$ である、前記粘着剤組成物に関する。

【0006】

【発明の実施の態様】 本発明に係るスチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体は、組成物に凝集力を付与し、かつ生体に安全であるものであれば特に限定されない。好ましいものとして、各ブロックの平均分子量が、各々 20,000～500,000 であるものを挙げることができる。また、共役ジエンの例としては、イソブレンやブタジエンが挙げられる。

【0007】 本発明に係るスチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体は、金属リチウムまたは有機リチウム化合物などのリチウム系触媒により極性もしくは非極性溶剤中でスチレン単量体と共役ジエン単量体を逐次重合させることにより製造される。

【0008】 本発明で使用する、市販されているスチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体としては、カリフレックス TR（登録商標）1107（シェルジャパン（株））やクインタック 3421、3422（日本ゼオン（株））が挙げられる。

【0009】 本発明に係る平均分子量が 100,000～1,000,000 であるポリイソブレンとは、粘度平均分子量が 100,000～1,000,000 の範囲にあるイソブレン単量体の重合体である。ここでいう粘度平均分子量 (M_v) とは固有粘度 ($[\eta]$) を測定して次式により算出されるものである。

$$[\eta] = 1.21 \times 10^{-4} M_v^{0.77}$$

このポリイソブレンは、金属リチウムまたは有機リチウム化合物などのリチウム系触媒を用い、イソブレン単量体を重合させることにより容易に得られる。あるいは、ポリイソブレンを主成分とする天然ゴムを素練して前記分子量に低下させることによって得られる。

【0010】 本発明で使用する、市販されているポリイソブレンとしては、クラブレン IR-10（クラレ（株））が挙げられる。

【0011】 本発明に係るエラストマーは、前記ポリスチレンーポリ共役ジエンーポリスチレンブロック共重合体と、前記ポリイソブレンとを、重量比で 55:45～

35:65の割合で含有する。

【0012】ポリイソブレンの配合比率がこの範囲より少ないと、貼付初期にはよく付着しているものの皮膚の微妙な伸縮運動に追随していくことができず、長時間にわたる貼付には耐えられない。逆にポリイソブレンの配合比率がこの範囲より多いと長時間にわたってよく付着するものの、ずれや剥がした時の粘着剤の残留が生じてしまう。

【0013】本発明の粘着剤組成物中に含まれる粘着付与剤の種類は、エラストマー成分との相溶性や接着力の程度によって決められる。例えば、グリセリンエステルロジン、ペンタエリスリットエステルロジンおよびその部分または完全水添物などのロジン系樹脂、 α -ピネン重合体、 β -ピネン重合体、ジテルペン重合体などのテルペン系樹脂、芳香族炭化水素樹脂、石油樹脂、アルキルフェノールおよび変性フェノール樹脂などのフェノール樹脂、クマロン・インデン樹脂などが挙げられ、これらは1種類または2種類以上を混合して使用される。また、粘着付与剤は、エラストマー100重量部に対し、120~200重量部の範囲で好ましくは使用される。

【0014】また、粘着付与剤以外にも必要に応じて可塑剤、酸化防止剤および充填剤などが配合される。可塑剤としては、本発明の粘着剤組成物に可塑化効果を有するものであれば使用することができ、例えばイソブレン系液状ゴムなどが用いられる。また添加量については、エラストマー100重量部に対し、可塑剤を50重量部*

$$\text{見かけ粘度 (Pa}\cdot\text{S)} = \frac{980 \text{ (dyn/g)} \times \text{重りの質量 (g)} \times \text{粘着剤の厚さ (cm)}}{\text{貼付面積 (cm}^2\text{)} \times \text{ずれ速度 (cm/秒)} \times 10}$$

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき説明するが、以下の実施例は本発明の範囲を限定するものではない。

【0019】表1に示す組成の粘着剤組成物をトルエンとヘキサンの混合液中に溶解し、剥離処理をしたポリエチレンテレフタレート（ルミラー、東レ（株）、厚さ75 μ m）の剥離処理面に均一の厚さになるようにアプリケーションにて塗布し、120℃にて3分間乾燥し溶媒を揮発した（溶媒揮発後の粘着剤組成物の厚みは50 μ

*以下含むことが好ましい。酸化防止剤としてはブチルヒドロキシトルエンなどが用いられ、充填剤としては必要に応じて酸化チタンや炭酸カルシウムなどが用いられる。

【0015】本発明の粘着剤組成物の23℃における見かけ粘度の範囲は、 $1.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^7 \text{ Pa}\cdot\text{S}$ の範囲であることが好ましい。この範囲未満の見かけ粘度の粘着剤組成物を用いて作製した粘着テープをヒトの皮膚に貼付すると、貼付した粘着テープの周辺部ばかりでなく中心部においても粘着剤の残留などがしばしば認められるようになる。一方、この粘度範囲を超える粘着剤組成物では粘着剤の残留は認められないものの、貼付期間中に剥がれなどが頻繁に生じてしまう。

【0016】なお、本明細書にいう見かけ粘度とは、以下の方法（JIS Z-0237）に従って測定された値を言う：ポリエチレンテレフタレートを支持体として用いた粘着シートを幅12mm、長さ100mmのサイズに裁断しテープ片とした後、長さ方向の20mmの部分をガラス面に貼付する。ガラスを垂直に固定した後、ガラスに貼付した部分と反対側の端に500gの重りを吊し、経時でずれた距離を測定する。このようにして得られたずれた距離（cm）と時間（秒）とのプロットの結果得られた直線の傾きよりずれ速度（cm/秒）を算出し、以下の式に当てはめて粘着剤の見かけ粘度を算出する：

【0017】

【数1】

30 m）。作製した粘着面に柔軟性の高いウレタン不織布をラミネートし4kgの圧力で圧着して粘着シートを作製し皮膚に対する実用性評価に用いた。また、一部はウレタン不織布の変わりにポリエチレンテレフタレート（厚さ25 μ m）を支持体として用い粘着剤組成物の見かけ粘度の測定に用いた。

【0020】

【表1】

表 1

	実 施 例					比 較 例	
	1	2	3	4	5	1	2
スチレン-イソプレネースチレン ブロック共重合体 (重量部)	35	39	43	50	55	30	60
ポリイソブレン (重量部)	65	61	57	50	46	70	40
粘着付与剤 (重量部)	150	175	150	150	130	150	150
可塑剤 (重量部)	0	10	16	20	20	0	25
酸化防止剤 (重量部)	1	1	1	1	1	1	1
貼付状態	背 中	A	A	A	A	B	B
	膝	B	A	A	B	C	C
粘着剤残留	背 中	B	A	A	A	C	A
	膝	B	A	A	B	C	A
見かけ粘度 (Pa·S)	1.3×10^6	3.2×10^6	4.0×10^6	6.1×10^6	7.9×10^6	8.3×10^7	2.8×10^7

スチレン-イソプレネースチレンブロック共重合体：カリフレックスTR1107、シェルジャパン製

ポリイソブレン：クラブレンIR-10、クラレ社製

粘着付与剤：アルコンP125、荒川化学社製

可塑剤：液状イソブレン、クラレ社製

酸化防止剤：スワノックスBHT、精工社製

【0021】皮膚に対する実用性の評価は、作製したテープを5cm×7cmの大きさに裁断し、背中と膝に24時間貼付後貼付状態を観察し、その後剥離した時の貼付部位における粘着剤の残留を観察することにより行った。評価はA、B、Cの3ランクで実施した。

貼付状態) A：全面がよく着いていた

B：一部剥がれたが実用上の問題はない

C：かなり剥がれたか、あるいは試験中に脱落した

粘着剤の残留) A：残留なし

B：一部あるが実用上の問題なし

C：かなり残留したか、あるいは一面にわたって残留した

【0022】表1に実用特性の結果をまとめた。貼付状態と粘着剤の残留状態がAあるいはBランクの粘着剤組成は実用上の許容範囲である。特に両方の指標がAランクに属した組成は皮膚に対して非常に良好な粘着剤組成物と言える。実施例1～5の配合のテープは、見かけ粘度がいずれも $1.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^7 \text{Pa} \cdot \text{S}$ の範囲に入っており、背中や膝に貼付した場合わずかな剥が

れや粘着剤の残留が認められたものの、おおむね良好な実用性能を示した。一方、比較例1にはスチレン-イソプレネースチレン共重合体の配合量が少なくポリイソブレンの配合量の多い系よりなる粘着テープを皮膚に貼付し実用特性を評価した結果を示した。テープの見かけ粘度は $1.0 \times 10^6 \text{Pa} \cdot \text{S}$ 未満となり、貼付状態は比較的良好なものの粘着剤が軟らかすぎてテープを剥がすと一面にわたって粘着剤が残留してしまった。比較例2では比較例1とは逆にスチレン-イソプレネースチレン共重合体の配合量が多くポリイソブレンの配合量の少ない系よりなる粘着テープの実用評価の結果を示した。テープの見かけ粘度は $1.0 \times 10^7 \text{Pa} \cdot \text{S}$ を超え、このようなテープを貼付した場合は貼付初期の数時間の間は比較的良好な貼付状態を示したが、しだいに剥がれを生じ脱落してしまった。

【0023】

【発明の効果】本発明の粘着剤組成物は、皮膚に対する接着性に優れ、特に屈曲部に対しても良好な接着性を有しており、さらに剥離後の粘着剤の残留もない。